

# PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET  
Patentavdelningen

## Intyg Certificate

*Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.*

*This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.*

(71) *Sökande* Volvo Teknisk Utveckling AB, Göteborg SE  
*Applicant (s)*

(21) *Patentansökningsnummer* 0200589-0  
*Patent application number*

(86) *Ingivningsdatum* 2002-02-27  
*Date of filing*

Stockholm, 2004-10-07

För Patent- och registreringsverket  
For the Patent- and Registration Office

*Hjördis Segerlund*  
Hjördis Segerlund

*Avgift*  
*Fee* 170:-

BEST AVAILABLE COPY

C13790, IF

Ink. t. Patent- och reg.verket

2002-02-26

2002-02-27

Huvudfören Kassan

## TITEL:

5 System för generering av vätgasbränsle till en bränslecell.

## TEKNISKT OMRÅDE:

Föreliggande uppfinning avser ett system för generering av vätgasbränsle till en bränslecell, innefattande en process för reformering av ett primärbränsle till vätgas. Uppfinningen är i synnerhet avsedd för mobila applikationer där bränslecellen utgör en kraftkälla för drivning och/eller en extra kraftkälla (ofta kallad APU - auxiliary power unit) vid någon typ av transportmedel som t.ex. personbil, lastbil, buss, anläggningsmaskin, truck, båt, flygplan, helikopter och rymdfarkost.

## 15 TEKNIKENS STÄNDPUNKT:

Bränsleceller är en mycket intressant kraftkälla på grund av dess låga utsläpp av miljöfarliga ämnen. För att göra tekniken konkurrenskraftig på allvar jämfört med mer traditionella kraftkällor som t.ex. förbränningsmotorer krävs dock ytterligare förbättringar som ökad effektivitet och minskade kostnader. I synnerhet för mobila applikationer finns även starka önskemål om att bränslecellssystemen skall vara lätta och mindre utrymmeskrävande.

De bränsleceller som idag anses vara de mest intressanta för fordonstillämpningar är så kallade PEM-bränsleceller (Proton Exchange Membrane) som använder vätgas som bränsle. I bränslecellen reagerar väte med syre varvid elektrisk energi (elström) kan utvinnas under bildande av vatten.

Eftersom distribuering och lagring av vätgas är förknippat med problem, är det för i synnerhet mobila applikationer mer lämpligt att använda sig av ett annat bränsle, ett primärbränsle, som genom en så kallad reformering omvandlas till vätgas i ett system i anslutning till bränslecellen. Primärbränslet kan utgöras av en kolväteförening som t.ex. metanol, etanol, bensin, diesel, flygfotogen, biogas eller naturgas. För att denna typ av bränslecellssystem skall fungera väl är det viktigt att genereringen av primärbränslet, d.v.s. reformeringen tillsammans med eventuella reningssteg, sker effektivt. Generellt har tidigare utveckling medfört att själva

bränslecellen minskat i storlek medan kringssystem, som t.ex. systemet för bränslegenereringen, inte har utvecklats lika snabbt.

Ink. t. Patent- och re

2002-02-27

Huvudfaxen Kass.

Reformeringen av primärbränslet till vätgas sker genom flera olika kemiska reaktioner, delvis beroende på typ av primärbränsle. Processen kan också vara uppbyggd på lite olika sätt. Generellt resulterar reformeringen i att kolväten huvudsakligen omvandlas till vätgas ( $H_2$ ), kolmonoxid (CO) och koldioxid ( $CO_2$ ).

Vid reformeringen blandas kolväteföreningar, luft och vatten ( $H_2O$ ) i en reaktionskammare med reformerkatalysator varvid kolväteföreningarna genom ångreforming och/eller partiell oxidation vid förhöjd temperatur i huvudsak omvandlas till vätgas och CO. Vissa kolväten som t.ex. metanol kan, beroende på t.ex. temperatur, i detta fall bilda huvudsakligen vätgas och  $CO_2$ . Under denna bränslereforming sker också en annan viktig reaktion, den så kallade WGS-reaktionen (water gas shift reaction):



Som indikerat i reaktion 1 är WGS-reaktionen en så kallad jämviktsreaktion vilket betyder att reaktionen också går åt vänster. Huruvida nettoreaktionen går åt höger eller vänster beror på driftsbetingelser, som t.ex. temperatur, och koncentrationerna på de ingående ämnena. Exempelvis kommer nettoreaktionen gå åt höger om vatten eller CO tillförs till en reaktionsblandning i jämvikt. Likaså om  $CO_2$  eller vätgas bortförs från reaktionsblandningen. I detta sammanhang är det i princip önskvärt att driva reaktionen så långt åt höger som möjligt för att bilda största möjliga mängd vätgas, men andra parametrar som t.ex. reaktionshastighet måste också beaktas. Vid de relativt höga temperaturer som är lämpliga för ångreforming och partiell oxidation är jämvikten för reaktion 1 förskjuten åt vänster, alltså mot bildning av vatten och CO. För att öka bildningen av vätgas, och för att minska mängden CO som normalt icke är önskad i en bränslecell, innefattar konventionella system normalt ett andra reformeringssteg där man, efter kylning av den processgas som bildats i det första steget, låter WGS-reaktionen förlöpa vid en lägre temperatur så att jämvikten förskjuts åt höger.

Efter reformeringen (inklusive ett andra WGS-steg) innehåller den bildade gasblandningen i konventionella reformeringsprocesser typiskt ca 2% CO. Denna koncentration måste dock minskas till åtminstone under ca 0,1% eftersom CO deaktiverar bränslecellens katalysator,

2002-feb-27

Huvudföreläsaren  
varför normalt ett extra steg för rening av vätgasbränslet från CO, ofta kallat CO clean-up, är nödvändigt.

Den dominerande orsaken till varför ett reningssteg för separation av CO från flödet av vätgasbränsle är nödvändig är att WGS-reaktionen (reaktion 1) är begränsad av sin jämvikt. Temperaturen är här en viktig parameter så tillvida att en ökning i temperatur leder till en ökad reaktionshastighet, men också till en förskjutning av jämvikten åt vänster så att mindre vätgas produceras. Om man, för att öka utbytet av vätgas, låter reaktionen förlöpa vid en lägre temperatur krävs en så stor reformeringsanordning att den inte lämpar sig för mobila applikationer. Vid den temperatur som krävs för att få en tillräckligt hög reaktionshastighet i ett mindre, mobilt system är bildningen av vätgas långt ifrån fullständig, och därmed blir koncentration av CO inte försumbart liten.

Traditionellt har koncentrationen av CO i reningssteget minskats genom så kallad selektiv oxidation av CO. En nackdel med denna metod är att selektiviteten inte har kunnats få högre än att ca. 5% av vätgasen också har oxiderats. Med andra ord förbrukas ca. 5% av bränslet redan innan det nått bränslecellen. Dessutom kräver denna metod en komplicerad temperaturreglering för att inte en ännu större mängd vätgas skall förbrukas.

Som ett alternativ till selektiv oxidation för att rena bränslet föreslås i t.ex. EP 1065741 användningen av membran som uppvisar en selektiv permeabilitet (genomsläpplighet) för vätgas (väte). I denna separationsteknik utnyttjas normalt det faktum att vätgasmolekyler och väteatomer är mindre än andra ämnen. Generellt uppvisar dock dylika vätgasmembran en relativt låg permeabilitet vilket medför att de ger upphov till ett stort tryckfall som kräver en betydande mängd energi för att övervinnas. Alternativt krävs en stor membranarea vilket ger upphov till ett relativt kostsamt, tungt och utrymmeskrävande system.

Från WO99/06138 är det känt att använda ett icke-poröst CO<sub>2</sub>-selektivt membran, uppbyggt av en polymer och ett ammoniumhalidsalt, för att avskilja CO<sub>2</sub> från en gasblandning i syfte att rena vätgasen och/eller driva reaktion 1 längre åt höger. Förutom i ett speciellt fall med metanol som primärbränsle, är de föreslagna systemen på konventionellt sett uppdelade på flera processteg där ett steg för omvandlingen av primärbränsle till bl.a. CO och vätgas följs av ett speciellt steg avsett för WGS-reaktionen. Membranet föreslås ingå i WGS-steget eller utgöra ett ytterligare steg i systemet. Samtliga föreslagna system innefattar dessutom ett

2002-02-27

Huvudboxen Kossan

avslutande metaniseringssteg där vätgasen renas genom att kvarvarande CO och CO<sub>2</sub> omvandlas till metan och vatten under förbrukande av vätgas.

5 För att öka möjligheterna till kommersialisering för bränsleceller är ytterligare förbättringar och effektiviseringar av bränslegenereringssystemen mycket önskvärda.

#### REDOGÖRELSE FÖR UPPFINNINGEN:

10 Syftet med föreliggande uppfinning är att tillhandahålla ett system för bränslegenerering till en bränslecell som i förhållande till känd teknik ger en mer effektiv bränslegenerering, samt ger ett mindre, enklare och tåligare system. Detta syfte uppnås medelst ett system vars särdrag framgår av efterföljande patentkrav 1. Syftet uppnås även medelst ett system vars särdrag framgår av efterföljande patentkrav 19. I de beroende patentkraven beskrivs fördelaktiga vidareutvecklingar och varianter av uppfinningen. En bärande grundtanke för uppfinningen är  
15 det fördelaktiga användandet av keramiska membran.

Uppfinningen utgör ett system för generering av vätgasbränsle till en bränslecell, innefattande en anordning för genomförandet av en reformeringsprocess som omvandlar primärbränsle till vätgas samt ett membran som uppvisar en selektiv permeabilitet för CO<sub>2</sub>. Uppfinningen  
20 kännetecknas av att membranet väsentligen är uppbyggt av keramiskt material. En stor fördel med keramiska membran är dess temperatur- och kemikalietålighet vilket möjliggör att de kan appliceras även i utsatta positioner i systemet, men ändå fungera problemfritt under lång tid. Keramiska membran kan också fås att uppvisa en hög selektivitet för avsedd(a) gaskomponent(er). Dessutom lämpar sig keramiska membran väl för att beläggas med  
25 katalysatormaterial vilket gör det möjligt att skapa en stor partialtrycksdifferens över membranet för den gaskomponent man vill avskilja genom att gaskomponenten bildas eller förbrukas vid katalysatormaterialet nära membranytan. Med en ökad partialtrycksdifferens fås en än mer effektiv transport genom membranet. Att bortföra bildad CO<sub>2</sub> ur systemet är fördelaktigt både i reformeringsprocessen för drivning av WGS-reaktionen mot ökad bildning  
30 av vätgas, och i ett senare skede i bränslegenereringen för ökad anrikning av vätgas. Ett keramiskt membran kan således användas vid högre temperaturer än andra typer av membran för att driva WGS-reaktionen mot ökad bildning av vätgas. Därigenom är det möjligt att kombinera en ökad reaktionshastighet, som den höga temperaturen ger upphov till, med en ökad verkningsgrad, som bortförseln av CO<sub>2</sub> via drivning av WGS-reaktionen ger upphov till.



9002-01-27

Huvudfaxen Nassan

I en första föredragen utföringsform av uppfinningen är membranets primärsida vänd mot en första kammare, vilken första kammare är avsedd som reaktionskammare för åtminstone en del av reformeringsprocessen. Denna del av reformeringsprocessen kan exempelvis innefatta

5 WGS-reaktionen. Företrädesvis är den första kammaren avsedd som reaktionskammare för en reformeringsprocess innefattande omvandling av primärbränsle till bl.a. vätgas och CO/CO<sub>2</sub>. Denna omvandling sker huvudsakligen genom ångreforming och/eller partiell oxidation vid en såpass hög temperatur att jämvikten i WGS-reaktionen är kraftigt förskjuten åt vänster. Genom att vända det temperaturtåliga membranets primärsida mot en dylik reaktionskammare

10 kan CO<sub>2</sub> bortföras vilket medför att WGS-reaktionen kan drivas mot ökad produktion av vätgas trots att temperaturer är mycket höga. Detta arrangemang medför att omvandling av primärbränsle och WGS-reaktionen kan ske i samma reaktionskammare vilket gör det möjligt att undvika den konventionella lösningen med ett efterföljande reformeringssteg där man låter WGS-reaktionen förlöpa vid en lägre temperatur. En ytterligare fördel med detta arrangemang

15 är att hela reformeringsprocessen förlöper vid en högre temperatur än konventionellt, vilket medför att reaktionshastigheterna ökar. Detta betyder i sin tur att uppehållstiden i reformeringssteget kan minskas varvid systemet kan göras mindre och lättare.

I en andra föredragen utföringsform av uppfinningen är membranets primärsida åtminstone

20 delvis belagt med ett lager av reformerkatalysator. Härigenom kommer CO<sub>2</sub> huvudsakligen att bildas vid membranets yta vilket ger en mer effektiv borttransport av CO<sub>2</sub> genom membranet. Genom andra lämpliga utformningar av systemet och god styrning av systemparametrar som massflöden, temperatur, tryck och uppehållstid ger föreliggande uppfinningen en mycket effektiv bildning av vätgas och en mycket låg koncentration av CO i flödet av vätgasbränsle

25 till en bränslecell. Därigenom uppnås en god effektivitet i bränslegenereringen samt ett minskat behov av ett reningssteg för att separera CO från flödet av vätgasbränsle till bränslecellen. Med optimal styrning av systemet ger uppfinningen till och med möjlighet att helt eliminera detta reningssteg. Detta förenklar systemet avsevärt jämfört med känd teknik.

30 Uppfinningen utgör även ett system för generering av vätgasbränsle till en bränslecell, innefattande en anordning för genomförandet av en reformeringsprocess som omvandlar primärbränsle till bl.a. vätgas samt åtminstone en anordning för rening av ett från reformeringsprocessen utgående flöde av vätgasbränsle. Uppfinningen kännetecknas av att anordningen för rening innefattar ett membran som uppvisar en selektiv permeabilitet för CO,

2002-02-27

Huvudfrågan: Krossen

- och av att membranet väsentligen är uppbyggt av keramiskt material. På detta sätt kan CO separeras från flödet av vätgasbränsle på ett enklare och mer effektivt sätt än genom konventionell teknik som så kallad selektiv oxidation och vätgaspermeabla filter. Exempelvis kan ett CO-permeabelt membran göras mer selektivt än den så kallade selektiva oxidationen och membranet kräver heller ingen komplicerad temperaturreglering. Vidare kan ett CO-permeabelt membran konstrueras för att uppvisa en relativt hög permeabilitet som inte ger de mottrycksproblem som är förknippade med vätgaspermeabla membran. En stor fördel med keramiska membran är dess temperatur- och kemikalietålighet vilket möjliggör att de kan appliceras även i utsatta positioner i systemet, men ändå fungera problemfritt under lång tid.
- 10 Keramiska membran kan också fås att uppvisa en hög selektivitet för avsedd(a) gaskomponent(er). Dessutom lämpar sig keramiska membran väl för att beläggas med katalysatormaterial vilket gör det möjligt att skapa en stor partialtrycksdifferens över membranet för den gaskomponent man vill avskilja genom att gaskomponenten bildas eller förbrukas vid katalysatormaterialet nära membranytan. Med en ökad partialtrycksdifferens fås
- 15 en än mer effektiv transport genom membranet.

- I en första föredragen utföringsform av uppfinningen är membranets primärsida vänd mot en första kanal, genom vilken första kanal flödet av vätgasbränsle är anordnat att strömma, och membranets sekundärsida åtminstone delvis belagt med ett lager av oxidationskatalysator.
- 20 Härigenom förbrukas det mesta CO omedelbart efter transport genom membranet vilket ger en stor partialtrycksdifferens för CO över membranet.

- I en andra föredragen utföringsform av uppfinningen är membranets sekundärsida vänd mot en andra kanal, genom vilken andra kanal ett flöde av en syreinhållande sköljgas, företrädesvis luft, är anordnat att strömma. Detta medför en effektiv oxidation av CO på membranets sekundärsida. Företrädesvis är flödet av sköljgas anordnat att strömma i en riktning väsentligen motsatt en huvudsaklig strömningsriktning i den första kanalen. Detta arrangemang ger en totalt sett ökad koncentrations- eller partialtrycksskillnad för CO över membranet vilket ger en mer effektiv transport av CO över membranet.
- 25

30

- I en tredje föredragen utföringsform av uppfinningen uppvisar membranet även en selektiv permeabilitet för CO<sub>2</sub>. På så sätt anrikas vätgasen ytterligare vilket möjliggör att bränslecellen kan använda en större del av vätgasen innan partialtrycket för vätgas blir för lågt. Sålunda

2007-04-27

Huvudföresen Rösson

medför ett sådant särdrag ett mer effektivt utnyttjande av vätgasen och därmed ett mer effektivt utnyttjande av primärbränslet.

#### KORT BESKRIVNING AV FIGURER:

5 Uppfinningen kommer nedan att beskrivas ytterligare under hänvisning till följande figur där:

Figur 1 schematiskt visar en första fördelaktig utföringsform av uppfinningen, och

Figur 2 schematiskt visar en andra fördelaktig utföringsform av uppfinningen.

#### BESKRIVNING AV UTFÖRINGSFORM(ER):

10 Med uttrycket system för generering av vätgasbränsle till en bränslecell avses i huvudsak reformeringsprocessen av primärbränsle till bl.a. vätgas samt eventuella processteg för rening av den i reformeringsprocessen bildade vätgasen. Även andra processer/anordningar kan ingå i systemet. Uttrycket reformering innefattar omvandlingen av primärbränsle till bl.a. vätgas och CO/CO<sub>2</sub>, och den så kallade WGS-reaktionen. Med uttrycket primärbränsle avses  
15 kolvätebaserade ämnen som t.ex. metanol, etanol, bensin, diesel, flygfoto-gen, biogas eller naturgas, och blandningar därav.

Med ett membrans primärsida avses den sida som är vänd mot den gasblandning varur någon eller några gaskomponenter skall separeras. Med ett membrans sekundärsida avses den  
20 motsatta sidan, d.v.s. den sida varigenom gaskomponenter som släppts igenom membranet kommer ut.

Med uttrycket att ett membran uppvisar en selektiv permeabilitet för en viss gaskomponent, t.ex. CO eller CO<sub>2</sub>, avses att membranet uppvisar en större benägenhet att släppa igenom just  
25 denna gaskomponent jämfört med övriga gaskomponenter av intresse i gasblandningen. Detta hindrar inte att membranet kan släppa igenom en liten fraktion av någon annan gaskomponent som utgör en stor del av gasblandningen, t.ex. vätgas, eller att membranet kan släppa igenom en stor fraktion av ytterligare någon annan gaskomponent som utgör en liten del av gasblandningen. Den selektiva permeabiliteten kan också avse en viss grupp av  
30 gaskomponenter, t.ex. CO och CO<sub>2</sub>.

I Figur 1 visas schematiskt en första fördelaktig utföringsform av uppfinningen. Ett första inkommande flöde 1, innehållande en blandning av vatten och primärbränsle, leds via en värmeväxlare 5 och en värmare 7 in till en första kammare 8a i en reformerenhet 8. Mellan



20 22 24 26 28

Hayden, W. W.

värmeväxlaren 5 och värmaren 7 tillförs ett luftflöde 6 till det första inkommande flödet 1. Ett keramiskt membran 10 som uppvisar en selektiv permeabilitet för CO<sub>2</sub> avdelar reformerenheten 8 på den första kammaren 8a och en andra kammare 8b. Membranet 10 är på den sida som är vänd mot den första kammaren 8a, d.v.s. membranets 10 primärsida, belagt med ett lager av reformerkatalysator 9. I ett första utgående flöde 2 leds reaktionsprodukter, huvudsakligen vätgas och vatten, ut från den första kammaren 8a via värmeväxlaren 5. För att utnyttja värmen i detta första utgående flöde 2 värmeväxlas det mot det första (kalla) inkommande flödet 1 i värmeväxlaren 5. Det första utgående flödet 2 kan sedan ledas vidare för ytterligare behandling eller direkt till en (ej visad) bränslecell.

10

I den första kammaren 8a, i synnerhet vid reformerkatalysator 9, sker en mängd kemiska reaktioner varav de viktigaste är omvandling av kolväteföreningar genom ångreforming och/eller partiell oxidation till vätgas, CO och CO<sub>2</sub>, samt den så kallade WGS-reaktionen (reaktion 1). Genom att membranet 10 är selektivt permeabelt för CO<sub>2</sub> kommer CO<sub>2</sub> att transporteras genom membranet 10 från den första kammaren 8a till den andra kammaren 8b. Denna transport har som effekt att koncentrationen av CO<sub>2</sub> i den första kammaren 8a minskar, alternativt hålls konstant eller åtminstone hindras att öka i den omfattning som skulle vara fallet i avsaknad av membranet 10, vilket i sin tur har som effekt att WGS-reaktionen kan drivas längre åt höger, d.v.s mot ökad bildning av vätgas och minskad bildning av CO. Genom att reformerkatalysatorn är 9 anbringad på membranet 10 kommer CO<sub>2</sub> huvudsakligen bildas i omedelbar närhet till membranet 10, vilket gynnar borttransporten av CO<sub>2</sub>. Naturligtvis är det även möjligt att belägga även andra ytor i den första kammaren 8a med reformerkatalysator.

25 Reformerkatalysatorn 9 katalyserar företrädesvis både WGS-reaktionen och omvandlingen av kolväteföreningarna. Företrädesvis innehåller reformerkatalysatorn Ni och/eller ädelmetaller som Pt, Rh och Pd.

30 Ett andra inkommande flöde 3 innehållande en blandning av luft och vatten leds via värmeväxlaren 5 in till reformerenhetens 8 andra kammare 8b. Detta andra inkommande flöde 3 fungerar som sköljgas och för med sig den CO<sub>2</sub> som transporterats från den första kammaren 8a till den andra kammaren 8b ut ur reformerenheten 8 och bildar ett andra utgående flöde 4, huvudsakligen innehållande luft, vatten och CO<sub>2</sub>, som via värmeväxlaren 5 exempelvis kan ledas vidare till ett (ej visat) avgasrör.

Ink. t. Patent- och reg.verket

2007-02-27

Huvudföreläsningen

För att ta till vara största möjliga mängd värme och för att minimera termiska påfrestningar på det membranet 10 är det andra inkommande flödet 3 anordnat att värmeväxlas mot det andra utgående flödet 4. Vidare är de två till reformerenheten 8 inkommande flödena 1, 3 och de två till reformerenheten 8 utgående flödena 2, 4 anordnade så att de strömmar motströms längs membranet 10. Genom denna motströmskonstruktion uppnås en stor partialtrycksskillnad för CO<sub>2</sub> över membranet 10 längs hela dess längd, och genom att CO<sub>2</sub> dessutom huvudsakligen bildas i omedelbar närhet till membranet 10 i den första kammaren 8a, uppnås största möjliga partialtrycksskillnad för CO<sub>2</sub> över membranet 10 vilket leder till största möjliga transport av CO<sub>2</sub> genom membranet 10. WGS-reaktionen kan därför drivas mycket långt åt höger, d.v.s mot väsentligen fullständig bildning av vätgas och mycket liten mängd bildad CO.

Värmaren 7 är främst avsedd för att ge energibidrag vid uppstart av systemet. När reaktionerna kommit igång ger framför allt den partiella oxidationen tillräcklig värme till systemet.

Det andra inkommande flödet 3 håller samma vattenhalt som gasblandningen i den första kammaren 8a för att minska transporten av vatten över membranet 10. En dylik transport skulle kunna leda till medryckning av andra komponenter.

20

Värmeväxlingen är anordnad motströms för att uppnå högsta effektivitet.

Att luftflödet 6, avsett för den värmealstrande partiella oxidationen, tillförs det första inkommande flödet 1 separat förbättrar möjligheterna till optimal styrning av systemet.

25

Genom att membranet 10 är tillverkat i ett keramiskt material tål det höga temperaturer vilket gör det möjligt att placera membranet 10 i en reaktionskammare där reformeringsprocessen körs vid höga temperaturer vilket ger höga reaktionshastigheter. Genom att membranet 10 möjliggör en selektiv bortförsel av CO<sub>2</sub> kan WGS-reaktionen drivas långt åt höger trots att temperaturen är hög. Ett ytterligare processteg för WGS-reaktionen är således ej nödvändigt. Med ytterligare fördelaktiga arrangemang som att belägga membranytan med katalysator och anordna flödena motströms kan WGS-reaktionen drivas ytterligare åt höger. Med god styrning av systemparametrar som massflöden, temperatur, tryck och uppehållstid ger denna utföringsform av uppfinningen en mycket effektiv bildning av vätgas och en mycket låg

30

2002-02-27

Huvudföken Kossan

koncentration av CO i flödet av vätgasbränsle till en bränslecell. Därigenom minskar behovet av ett reningssteg för att separera CO från flödet av vätgasbränsle till bränslecellen. Med optimal styrning av systemet ger uppfinningen till och med möjlighet att helt eliminera detta reningssteg. Vidare medför de höga reaktionshastigheterna i reformerenheten 8 att  
5 uppehållstiden i reformerenheten 8 kan göras kort varvid enheten kan göras liten och lätt.

Företrädesvis uppvisar membranet 10 en mycket hög permeabilitet för CO<sub>2</sub> och en mycket låg permeabilitet för övriga gaskomponenter som t.ex. vätgas och CO.

10 I en andra utföringsform av uppfinningen används ett keramiskt membran som uppvisar en selektiv permeabilitet för CO för att rena ett flöde av vätgasbränsle. Figur 2 visar schematiskt denna andra utföringsform av uppfinningen. I en första kanal 21 strömmar ett flöde av en gasblandning (vätgasbränsle) varur CO skall separeras. Gasblandningen kontaktas med ett andra keramiskt membran 22 som uppvisar en selektiv permeabilitet för CO, varvid CO  
15 transporteras genom membranet 22. På det andra membranets 22 sekundärsida 25 är ett lager av oxidationskatalysator 23 anbringat och i en andra kanal 24 vid det andra membranets 22 sekundärsida 25 strömmar ett flöde av en syreinhållande sköljgas, t.ex. luft. Då CO når det andra membranets 22 sekundärsida 25 kommer en oxidation av CO till CO<sub>2</sub> ske på grund av närvaron av oxidationskatalysatorn 23 och syret i sköljgasen i den andra kanalen 24. Denna  
20 oxidation ger upphov till en mycket låg koncentration (lågt partialtryck) av CO vid det andra membranets 22 sekundärsida 25, d.v.s. oxidationen ger upphov till en stor koncentrationsgradient för CO över membranet 22. Nämnada koncentrationsgradient ökar transporten av CO genom det andra membranet 22, vilken transport därför kan vara betydande utan att kräva ett högt tryckfall över membranet 22.

25

För att ytterligare öka koncentrationsgradienten för CO över membranet 22 är flödena i kanalerna 21, 24 motriktade så att en motströmskonstruktion erhålls. Härigenom kan en användbar koncentrationsgradient av CO över membranet 22 erhållas över hela membranets 22 längd även om inte all CO omedelbart oxideras vid katalysatorn.

30

Oxidationskatalysatorn innehåller lämpligen en ädelmetall som t.ex. Pt.

Företrädesvis tillvaratas den värme som bildas vid oxidationsprocessen och tillförs till reformeringsprocessen.

27

Huvudfaxen Kassen

Denna andra utföringsform av uppfinningen är enkel, tålig, funktionssäker, lätt och kräver inte stort utrymme. Utföringsformen lämpar sig väl för de flesta typer av system för bränslegenerering och kan ersätta t.ex. processer/anordningar för selektiv oxidation eller  
5 vätgaspermeabla membran i konventionella system. Givetvis kan nämnda andra membran 22 utgöra det enda membranet i systemet.

Den andra utföringsformen av uppfinningen lämpar sig också väl för att kombineras med den första utföringsformen, t.ex. i syfte att ytterligare rena bränsleflödet till bränslecellen, eller för  
10 att få en bränslekvalitetssäkring. I ett sådant fall kan gasblandningen i den första kanalen 21 t.ex. utgöras av det andra utgående flödet 2 enligt figur 1. Sköljgasen som strömmar i den andra kanalen 24 kan utgöras av ett separat flöde, alternativt kan nämnda sköljgas utgöras av det andra inkommande flödet 3 enligt figur 1. I ett sådant fall kan reningssteget för separation av CO företrädesvis inrymmas i värmeväxlaren 5 enligt figur 1. På så sätt tillvaratas den  
15 värme som bildas vid CO-oxidation samtidigt som systemet kan göras mycket kompakt. Koncentrationen av CO<sub>2</sub> i det andra inkommande flödet 3 kommer då att öka något, vilket i sin tur kan påverka transporten av CO<sub>2</sub> genom det första membranet 10, men så länge koncentrationen av CO hålls låg i det andra utgående flödet 2 är denna påverkan liten.

20 Företrädesvis uppvisar det andra membranet 22 även en selektiv permeabilitet för CO<sub>2</sub>. Denna gas är inte skadlig för bränslecellen men späder ut vätgasen och kräver utrymme. Genom att separera även CO<sub>2</sub> kan bränsleflödet anrikas ytterligare på vätgas vilket medför att bränslecellen kan använda en större del av vätgasen innan partialtrycket blir för lågt.

25 Företrädesvis uppvisar membranet 22 mycket hög permeabilitet för CO och CO<sub>2</sub> och en mycket låg permeabilitet för vätgas.

Var membran 10, 22 är uppbyggt av keramiskt material och uppvisar lämpligen en mikroporös struktur där porerna huvudsakligen har en diameter av mindre än 20 Å  
30 (Ångström). Företrädesvis är membranet tillverkat av ett zeolit- eller zeolitliknande material som generellt uppvisar god tålighet mot värme, kemikalier och slitage, och som lämpar sig väl för att beläggas med ett katalysatormaterial. Exempel på lämpliga zeolit- och zeolitliknande material är ZSM-5 och silicalite-1. Zeoliter finns i en mängd olika typer och men utgörs generellt av ett poröst, kristallint material uppbyggt av kiseloxider (SiO<sub>2</sub>) där en del Si kan



Huvudkrossen

vara utbytt mot aluminium (Al). I ett zeolitliknande material kan Si eller Al vara utbytt mot t.ex. P eller B. Utbytet av t.ex. Si mot Al ger upphov till laddningsvakanser vilket kräver motjoner av någon sort som kan varieras. Porstorleken är ca. 3-10 Å vilket ungefär motsvarar storleken på gasmolekyler. En gasmolekyl som adsorberats i en por hindrar följaktligen transport av andra gasmolekyler genom samma por.

Mekanismen för ökad transport av kolmonoxid och/eller koldioxid i förhållande till vätgas är baserad på att öka koncentrationen av CO/CO<sub>2</sub> och blockera vätgasens rörlighet i membranet. Hög koncentration av CO/CO<sub>2</sub> kan fås genom att välja membran med hög affinitet för CO/CO<sub>2</sub> och/eller modifiera membranet så att CO/CO<sub>2</sub> kan adsorbera på väggarna i membranets porer. Denna modifiering kan göras genom byta in joner eller adsorbera molekyler som har stor affinitet till CO/CO<sub>2</sub>. Genom att CO är polärt och CO<sub>2</sub> kan polariseras kan dessa bindas elektrostatiskt till inbytta joner. Den elektronegativa syreatomen kan också bilda vätebindningar till adsorberade joner eller molekyler. Vätgas är en liten opolär molekyl som har låg affinitet till dessa adsorberade joner eller molekyler.

En blockering av vätgasens transport kan åstadkommas om membranet har mycket små porer (< ca 10-20 Å) och är stabilt, d.v.s. inte sväller vid adsorption. Genom att CO och CO<sub>2</sub> har stor affinitet till membranet och de inbytta jonerna eller molekylerna kan de passera utan att repulseras.

Vid modifiering av zeoliter för bildning av ett CO<sub>2</sub>-selektivt membran är alkali- och jordartsmetaller som t.ex. Na, Ba och Ca lämpliga. Vid modifiering av zeoliter för bildning av ett CO-selektivt membran är övergångsmetaller som t.ex. Pt, Cu, Fe, Cr och Co lämpliga.

Företrädesvis är en bärare inrättad att stödja membran 10, 22 i figur 1 och 2. En lämplig bärare är t.ex. en porös  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> som har tillräckligt stor porstorlek för att inte påverka separationsprocessen.

Uppfinningen är inte begränsad till de ovan beskrivna utföringsexemplen, utan en rad modifieringar är tänkbara inom ramen för de efterföljande patentkraven.

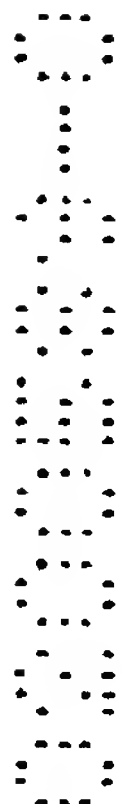
7 7 7 7 7 7 7 7

Huvudsaken: Krossen

Exempelvis kan CO<sub>2</sub>-selektiva membran anordnas placeras på andra ställen i systemet eftersom borttransport av CO<sub>2</sub> från flödet av vätgasbränsle ökar andelen vätgas i det flöde som når bränslecellen. Flera dylika membran kan alltså användas.

- 5 Ett annat exempel är att katalysatormaterial placeras även på andra platser än på membranet.

Den första utföringsformen av uppfinningen (figur 1) kan anordnas på alternativa sätt. T.ex. kan luftflödet 6 ledas direkt in till den första kammaren 8a, och värmaren 7 kan anordnas på olika sätt som t.ex. inuti reformerenheten 8. Dessutom kan naturligtvis flera värmare  
10 användas på olika platser i systemet och värmaren/värmarna kan vara av olika typ som t.ex. elektrisk eller kemisk (genom t.ex. förbränning av primärbränsle). Vidare är det möjligt att använda flera membran och flera reformerenheter. Dessa enheter kan vara seriellt eller parallellt anordnade.



27

Huvudsakligen Kassen  
**PATENTKRAV:**

1. System för generering av vätgasbränsle till en bränslecell, innefattande en anordning för genomförandet av en reformeringsprocess som omvandlar primärbränsle till vätgas samt ett  
5 membran (10) som uppvisar en selektiv permeabilitet för CO<sub>2</sub>,  
k ä n n e t e c k n a t a v  
att membranet (10) väsentligen är uppbyggt av keramiskt material.
2. System enligt krav 1,  
10 k ä n n e t e c k n a t a v  
att membranets (10) primärsida är vänd mot en första kammare (8a), vilken första kammare (8a) är avsedd som reaktionskammare för åtminstone en del av reformeringsprocessen.
3. System enligt krav 2,  
15 k ä n n e t e c k n a t a v  
att den första kammaren (8a) är avsedd som reaktionskammare för en reformeringsprocess innefattande omvandling av primärbränsle till bl.a. vätgas och CO/CO<sub>2</sub>.
4. System enligt krav 2 eller 3,  
20 k ä n n e t e c k n a t a v  
att membranets (10) primärsida åtminstone delvis är belagt med ett lager av reformerkatalysator (9).
5. System enligt krav 3 eller 4,  
25 k ä n n e t e c k n a t a v  
att systemet är inrättat att till den första kammaren (8a) huvudsakligen tillföra primärbränsle, vatten och luft, och att tillförseln av luft är separat anordnad så att andelen luft i den första kammaren (8a) kan varieras.
6. System enligt något av krav 2 till 5,  
30 k ä n n e t e c k n a t a v  
att membranets (10) sekundärsida är vänd mot en andra kammare (8b), genom vilken andra kammare ett flöde av sköljgas, företrädesvis luft, är anordnat att strömma.

9 2 -02- 2 7

Huvudlexen Kossan

**7. System enligt krav 6,****k ä n n e t e c k n a t a v****att sköljgasen har en vattenhalt som ungefärligen motsvarar vattenhalten i den första kammaren (8a).**

5

**8. System enligt krav 6 eller 7,****k ä n n e t e c k n a t a v****att flödet av sköljgas är anordnat att strömma längs membranet (10) i en väsentligen motsatt riktning relativt en huvudsaklig strömningsriktning i den första kammaren (8a).**

10

**9. System enligt något av krav 2 till 8,****k ä n n e t e c k n a t a v****att systemet innefattar åtminstone en värmeväxlare (5) inrättad att överföra värme mellan åtminstone ett, från en kammare (8a, 8b) utgående, flöde (2, 4) och åtminstone ett, till en**  
**15 kammare (8a, 8b) inkommande, flöde (1, 3).****10. System enligt något av krav 2 till 9,****k ä n n e t e c k n a t a v****att systemet innefattar ett andra membran (22) som uppvisar en selektiv permeabilitet för CO,**  
**20 vilket andra membran (22) är inrättat att separera CO från ett från reformeringsprocessanordningen utgående flöde av vätgasbränsle (2).****11. System enligt krav 10,****k ä n n e t e c k n a t a v****25 att det andra membranet (22) väsentligen är uppbyggt av keramiskt material.****12. System enligt krav 10 eller 11,****k ä n n e t e c k n a t a v****att det andra membranets (22) primärsida är vänd mot en första kanal (21), genom vilken**  
**30 första kanal flödet av vätgasbränsle (2) är anordnat att strömma, och att det andra membranets (22) sekundärsida (25) åtminstone delvis är belagt med ett lager av oxidationskatalysator (23).****13. System enligt krav 12,****k ä n n e t e c k n a t a v**



Huvudföreläggningen

att det andra membranets (22) sekundärsida (25) är vänd mot en andra kanal (24), genom vilken andra kanal (24) ett flöde av en syrenehållande sköljgas, företrädesvis luft, är anordnat att strömma i en riktning väsentligen motsatt en huvudsaklig strömningsriktning i den första kanalen (21).

5

14. System enligt krav 6 och 13,

k ä n n e t e c k n a t a v

att gasflödet i den andra kanalen (24) utgörs av ett till den andra kammaren (8b) inkommande flöde (3).

10

15. System enligt något av krav 10 till 14,

k ä n n e t e c k n a t a v

att det andra membranet (22) även uppvisar en selektiv permeabilitet för CO<sub>2</sub>.

15

16. System enligt något av ovanstående krav,

k ä n n e t e c k n a t a v

att åtminstone något av det första och/eller det andra membranet (10, 22) uppvisar en mikroporös struktur.

20

17. System enligt krav 16,

k ä n n e t e c k n a t a v

att åtminstone något av det första och/eller det andra membranet (10, 22) uppvisar en zeolit- eller zeolitliknande struktur.

25

18. System enligt något av ovanstående krav,

k ä n n e t e c k n a t a v

att systemet är inrättat i en mobil applikation.

30

19. System för generering av vätgasbränsle till en bränslecell, innefattande en anordning för genomförandet av en reformeringsprocess som omvandlar primärbränsle till vätgas samt åtminstone en anordning för rening av ett från reformeringsprocessen utgående flöde av vätgasbränsle,

k ä n n e t e c k n a t a v

Huvudsaken

att anordningen för rening innefattar ett membran (22) som uppvisar en selektiv permeabilitet för CO, och av att membranet (22) väsentligen är uppbyggt av keramiskt material.

20. System enligt krav 19,

5 k ä n n e t e c k n a t a v

att membranets (22) primärsida är vänd mot en första kanal (21), genom vilken första kanal flödet av vätgasbränsle är anordnat att strömma, och att membranets sekundärsida (25) åtminstone delvis är belagt med ett lager av oxidationskatalysator (23).

10 21. System enligt något av krav 19 eller 20,

k ä n n e t e c k n a t a v

att membranets (22) sekundärsida (25) är vänd mot en andra kanal (24), genom vilken andra kanal (24) ett flöde av en syreinhållande skölggas, företrädesvis luft, är anordnat att strömma.

15

22. System enligt krav 21,

k ä n n e t e c k n a t a v

att flödet av skölggas är anordnat att strömma i en riktning väsentligen motsatt en huvudsaklig strömningsriktning i den första kanalen (21).

20

23. System enligt något av krav 19 till 22,

k ä n n e t e c k n a t a v

att membranet (22) även uppvisar en selektiv permeabilitet för CO<sub>2</sub>.

25 24. System enligt något av krav 19 till 23,

k ä n n e t e c k n a t a v

att membranet (22) uppvisar en mikroporös struktur.

25. System enligt något av krav 19 till 24,

30 k ä n n e t e c k n a t a v

att membranet (22) uppvisar en zeolit- eller zeolitliknande struktur.

26. System enligt något av krav 19 till 25,

k ä n n e t e c k n a t a v

27. FEB. 2002 12:19

VTD PATENT +46 31 820040  
VTD PATENT

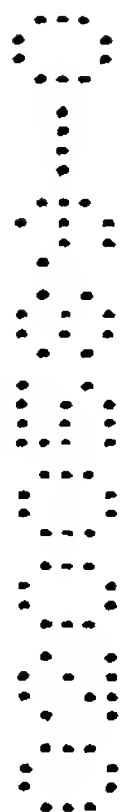
NR. 6215 S. 22

Ink. t. Patent och tekn. byrå

2002-02-27

Huvudstaden Kassel

att systemet är inrättat i en mobil applikation.



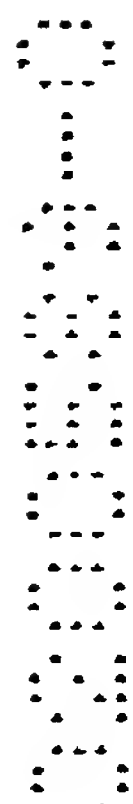
27-02-27

**SAMMANDRAG:**


Huvudförfattare: Nussli

Uppfinningen avser ett system för generering av vätgasbränsle till en bränslecell, innefattande en anordning för genomförandet av en reformeringsprocess som omvandlar primärbränsle till vätgas. Uppfinningen kännetecknas av att systemet innefattar åtminstone ett membran (10, 22) som uppvisar en selektiv permeabilitet för CO och/eller CO<sub>2</sub>, och att nämnda membran (10, 22) väsentligen är uppbyggt av keramiskt material.

(Sammandraget avser figur 1.)





Ink. 1. Patent och  VTD

1997-02-27

Fig. 1

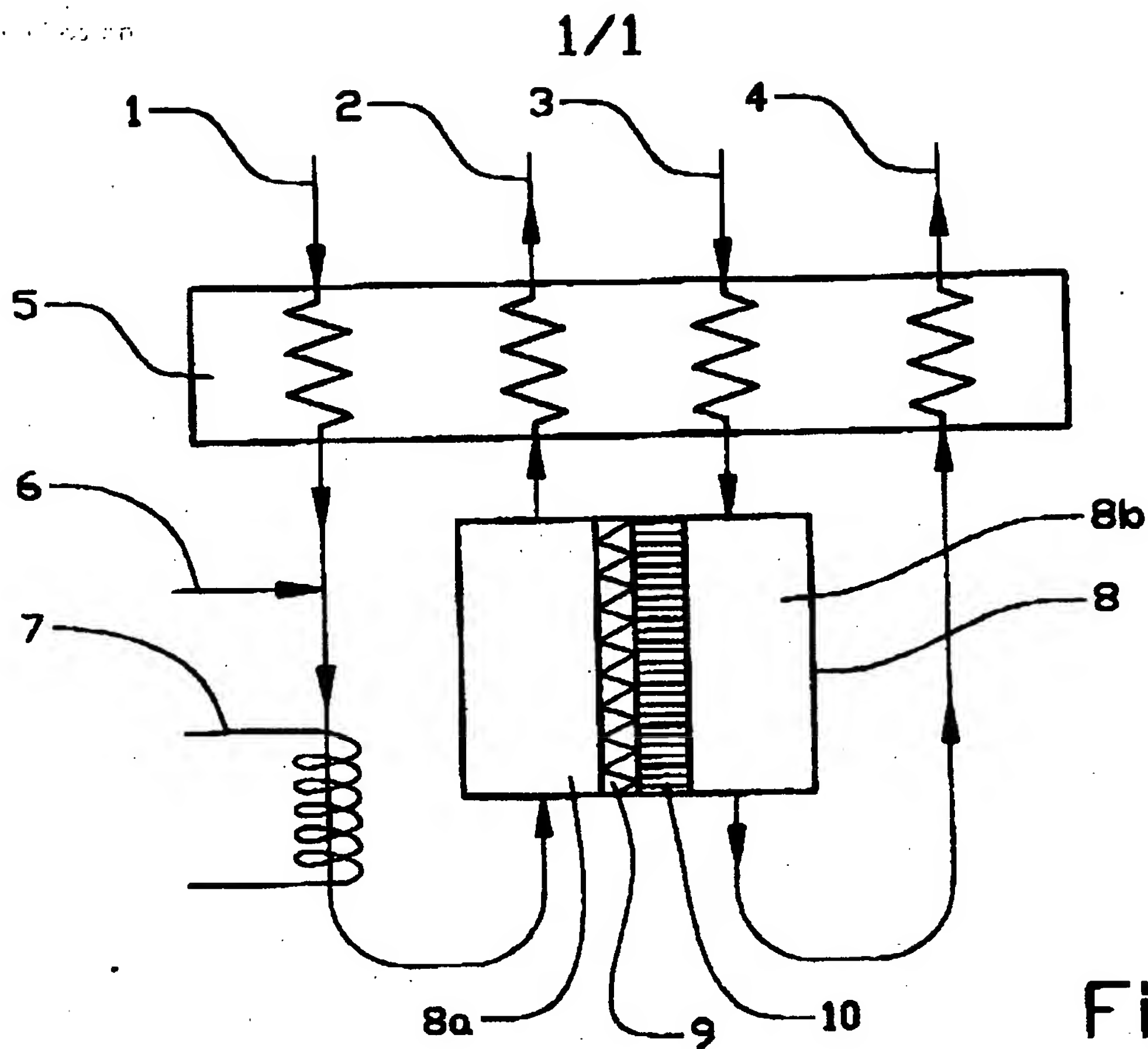


Fig.1

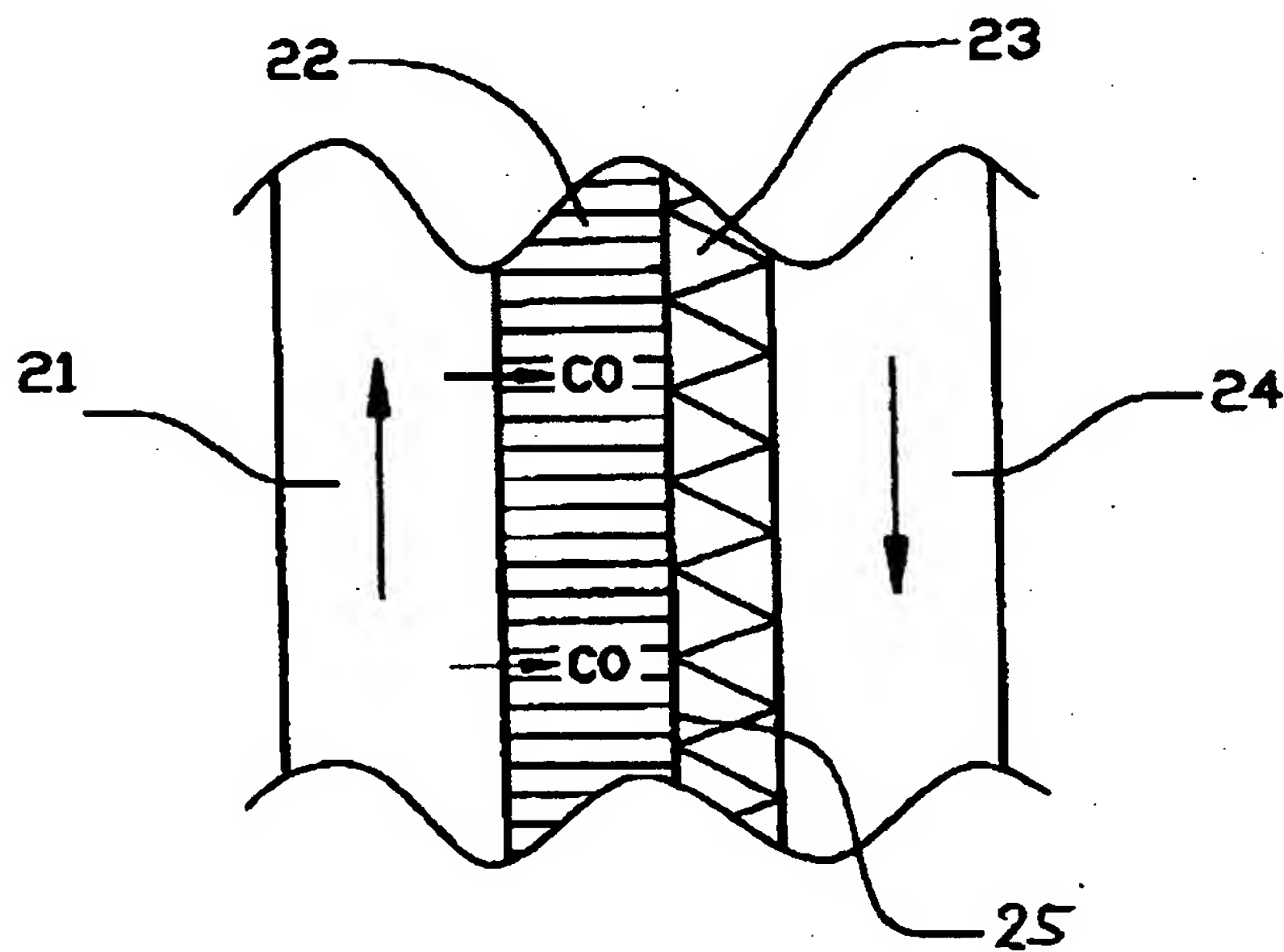


Fig.2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**